

CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS CONTAINING SILICON

Patent number: JP2004066126
Publication date: 2004-03-04
Inventor: KUROSE SATOSHI; KATO YASUYOSHI; FUJISAWA MASATOSHI
Applicant: BABCOCK HITACHI KK
Classification:
- International: **B01D53/86; B01J29/22; B01D53/86; B01J29/00;** (IPC1-7): B01J29/22; B01D53/86
- european:
Application number: JP20020230002 20020807
Priority number(s): JP20020230002 20020807

Report a data error here

Abstract of JP2004066126

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a combustion catalyst with little decrease in the activity for exhaust gas containing organic silicon and to provide a technique to maintain a high purification rate for a long time.

SOLUTION: The purification catalyst is used to catalytically decompose an exhaust gas containing an organic silicon and a volatile organic compound or carbon monoxide to make the gas harmless. The catalyst is produced by forming a protective layer comprising zeolite or one or more kinds of TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 on a mordenite catalyst surface carrying Pt. Or, Pt is carried as an active component on a carrier having a protective layer comprising one or more kinds of TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 , and a part of the catalyst layer deteriorated by silicon is made to function as a protective layer of the inner Pt-mordenite catalyst. Since accumulation of the organic silicon in the catalyst can be prevented, high performance of the catalyst can be maintained for a long time and the exchanging frequency of the catalyst is significantly decreased, thereby reducing the running cost, too.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-66126

(P2004-66126A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004. 3. 4)

(51) Int. Cl.⁷

B 01 J 29/22

B 01 D 53/86

F 1

B 01 J 29/22

B 01 D 53/36

Z A B A

G

テーマコード (参考)

4 D 0 4 8

4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-230002(P2002-230002)
(22) 出願日 平成14年8月7日(2002. 8. 7)(71) 出願人 000005441
バブコック日立株式会社
東京都港区浜松町二丁目4番1号
(74) 代理人 100098017
弁理士 吉岡 宏嗣
(72) 発明者 黒瀬 聡
広島県呉市宝町3番36号
バブコック日立株式会社呉研
究所内
(72) 発明者 加藤 泰良
広島県呉市宝町3番36号
バブコック日立株式会社呉研
究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン含有排ガスの浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】有機シリコンを含有する排ガスに対し、活性低下の小さい燃焼触媒を提供し、高い浄化率を長時間維持できる技術を提供する。

【解決手段】有機シリコンおよび揮発性有機化合物あるいは一酸化炭素を含有する排ガスを接触分解して無害化する浄化用触媒であって、Pセを担持したモルデナイト触媒表面に、ゼオライト、またはTiO₂、Al₂O₃、SiO₂の中の一つ以上で保護層を形成させた。また、この保護層がTiO₂、Al₂O₃、SiO₂の中の一つ以上からなる担体に、活性成分としてPセが担持され、シリコンにより劣化した触媒層の一部が内部のPセーモルデナイト触媒の保護層として機能させた。触媒内部への有機シリコンの蓄積を防止できるので、長期間、高い性能を維持でき、触媒の交換頻度を大幅に低減でき、ランニングコストも低下する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機シリコンおよび揮発性有機化合物あるいは一酸化炭素を含有する排ガスを、接触分解して無害化する浄化用触媒であって、Ptを担持したモルデナイト触媒表面に、ゼオライト、または TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の中の一つ以上で保護層を形成させたことを特徴とするシリコン含有排ガスの浄化用触媒。

【請求項2】

前記保護層が TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の中の一つ以上からなる担体に、活性成分としてPtが担持され、シリコンにより劣化した触媒層の一部が内部のPt-モルデナイト触媒の保護層として機能するようにしたことを特徴とする請求項1に記載のシリコン含有排ガスの浄化用触媒。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン含有排ガスの浄化用触媒に係り、特に、工場や化学プラントから排出される排ガスに含まれる有機シリコン化合物等の有害有機物を、接触酸化により長期間高い浄化率で浄化する排ガス浄化技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

工場からの排ガスには人体に悪影響をおよぼす有機化合物や炭化水素を含む場合が多く、これらを浄化する装置が必要となる。これらの浄化方法には、有害物質を直接吸着する方法と、触媒もしくはバーナ等により燃焼して無害な物質にする方法があり、排ガス中の有害物質の濃度や温度により使い分けられている。

20

【0003】

このうち触媒燃焼法は、100Å以上の細孔が全体の50%以上を占めるといった非常に比表面積の大きいアルミナ担体に、PtやPdといった貴金属を担持する技術（例えば特開昭56-3095号公報参照）や、触媒の厚みを薄くして反応物質の拡散を容易にし、300℃という低温から効率よく、排ガス中の有害物質を酸化する技術（例えば特開平6-304482号公報参照）などがよく知られており、低ランニングコストな燃焼触媒として広く用いられている。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記の触媒燃焼法を、有機シリコンを含む排ガス処理に用いた場合、触媒の性能低下が大きく、触媒量の増加や交換頻度を多くすることで対応しているのが現状である。こうした方式ではランニングコストが高くなるという問題があり、耐久性に優れた燃焼触媒が必要とされる。

【0005】

本発明の課題は、有機シリコンを含有する排ガスに対し、活性低下の小さい燃焼触媒を提供し、高い浄化率を長時間維持できる技術を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明のシリコン含有排ガスの浄化用触媒は、有機シリコンおよび揮発性有機化合物あるいは一酸化炭素を含有する排ガスを、接触分解して無害化する浄化用触媒であって、Ptを担持したモルデナイト触媒表面に、ゼオライト、または TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の中の一つ以上で保護層を形成させたことを特徴とするものである。

【0007】

また、前記保護層が TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の中の一つ以上からなる担体に、活性成分としてPtが担持され、シリコンにより劣化した触媒層の一部が内部のPt-モルデナイト触媒の保護層として機能するようにしたことを特徴とするものである。

50

【0008】

以下、本発明による作用を説明する。本発明者らは、揮発性有機化合物あるいは一酸化炭素の接触酸化触媒の有機シリコンによる劣化について詳細に研究した結果、次の様な現象があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

▲1▼有機シリコンは TiO_2 、 Al_2O_3 といったマクロポアをもつ物質により多く蓄積する。

【0010】

▲2▼有機シリコンはモルデナイト層のうち表層部に蓄積し、これが拡散抵抗となるため、内部への侵入は抑制される。

10

【0011】

本発明では、上記課題を解決するための手段に記した様に、モルデナイトにPセを担持した触媒を用い、表面をゼオライトもしくはマクロポアを多く持つ TiO_2 、 Al_2O_3 で被覆することを特徴としている。

【0012】

これにより、表層部のマクロポアに優先的に有機シリコンが蓄積し、これが拡散抵抗となって触媒層内部への有機シリコンの蓄積を抑制することができ、仮に内部へ拡散したとしても、モルデナイトのミクロポア内に担持された活性成分は有機シリコンにより被覆されず、高い活性を長時間維持しながら排ガス浄化を行うことが可能になる。

20

【0013】

また、モルデナイトにPセを担持した触媒をコーティングにより層状に担持することにより、有機シリコンは表層部のモルデナイト粒子間等のマクロポアに優先的に蓄積し、表層部が拡散抵抗となって保護層となり内部への有機シリコンの蓄積を抑制する。

【0014】

本発明によれば、使用するPセ量は増加するが、内部のPセは被覆されないのので、触媒の交換頻度を大きく低減することができ、低ランニングコストでの運転が可能になる。

【0015】

【発明の実施例の形態】

本発明の実施形態の概要は、シリコン含有排ガスの浄化用触媒表面に所定の材料から構成される保護層を形成することにより、触媒表層部に優先的に有機シリコンを蓄積させ、これが拡散抵抗となって触媒層内部への有機シリコンの蓄積が抑制されるようにしたものである。仮に有機シリコンが内部へ拡散したとしても、拡散した有機シリコンにより被覆されず、高い活性を長時間維持可能な材料構成を選択したものである。以下、具体例を用いて本発明を詳述する。

30

【0016】

「実施例1」

モルデナイト粉末（東ソー社製HSZ-650、 $SiO_2/Al_2O_3 = 23$ ）50gに対し、重量割合でPセが0.5%になるように塩化白金酸水溶液（エヌ・イー・ケムキャット社製、10セ、NO100170）を規定量加えて蒸発乾固後、550℃で2時間焼成してPセーモルデナイト触媒を得た。

40

【0017】

このPセーモルデナイト粉末30gと、シリカゾル（ $SiO_2 = 20\%$ ）30g、水30gを混合後、よく攪拌して均一な触媒スラリーを得た。本スラリー中に、三角形流路を有するアルミノシリケート（ $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ ）系セラミック繊維製コルゲートハニカム（流路形状：高さ2.2mm×底辺3.73mm×0.15セ、ニチアス（株）製）を浸漬後、液切り、120℃で2時間乾燥した。

【0018】

その後、モルデナイト粉末30g、水30gを混合後よく攪拌してモルデナイトスラリーを得て、前期触媒を浸漬して液切り、再び120℃で2時間乾燥した後、500℃焼成2時間によりハニカム形状のPセーモルデナイト触媒を得た。得られた触媒を用いて表1の条

50

件で耐久試験を行い、初期活性および100時間後の活性を測定した。

【0019】

【表1】

面積速度	32.1m/h
触媒層入口温度	300℃
ベンゼン	100ppm
H ₂ O	1.5%
O ₂	21%(Airベース)
有機シリコン濃度	2mg/m ³

10

【0020】

「実施例2」

実施例1において、モルデナイト粉末ではなく、TiO₂ 粉末(Millennium社製G5)80g、水70gによりTiO₂ スラリを得て、Pセーモルデナイト触媒の表面に、0.1mmのTiO₂ 層を形成した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

20

【0021】

「実施例3」

実施例2におけるTiO₂ 層の代わりに、TiO₂ 粉末(Millennium社製G5)50gに、重量割合でPtが0.5%になるように塩化白金酸水溶液を規定量加えて蒸発乾固後、550℃で2時間焼成して得たPセーTiO₂ 触媒層を設け、触媒を調製した。

【0022】

「比較例1」

実施例1においてモルデナイト層を形成せず、それ以外は実施例1と同様の操作を行った

30

【0023】

「比較例2」

実施例1において、Ptを担持したモルデナイトの代わりに、TiO₂ 粉末(Millennium社製G5)50gに、重量割合でPtが0.5%になるように塩化白金酸水溶液を規定量加えて蒸発乾固後、550℃で2時間焼成してPセーTiO₂ 触媒を得る操作以外は、実施例1と同様の操作を行って触媒を調製した。

【0024】

【表2】

ベンゼン分解率(%)

	初期	100h後
実施例1	88	80
実施例2	89	79
実施例3	88	75
比較例1	83	65
比較例2	90	55

10

【0025】

実施例1、2および比較例1、2の結果をまとめて表2に示す。表2は、各例の初期および100時間後のベンゼン分解率を示したものである。実施例1、2および比較例1、2により、Pを担持したゼオライトの表面を、ゼオライトもしくは TiO_2 などによって被覆することで、触媒性能の低下が抑制できることがわかる。

【0026】

また、実施例3により、保護層としてPを担持した触媒を用いても同様の効果が得られることは明らかであり、本発明により触媒の交換頻度を低減できることが分かった。 20

【0027】

【発明の効果】

本発明により、触媒内部への有機シリコンの蓄積を防止できる有排ガス浄化用触媒が得られる。その結果、長期間、高い性能を維持する排ガス浄化装置を実現できる。また、触媒の交換頻度を大幅に低減でき、ランニングコストの低い装置となる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤澤 雅敏

広島県呉市玉町 3 番 3 6 号

パプコック日立株式会社呉研究所内

Fターム(参考) 4D048 AA13 AA17 AB01 AB03 BA03Y BA06X BA07X BA11X BA30X BB02
BC07

4G069 AA03 AA08 BA01A BA02B BA04B BA07B BC75B CA02 CA07 CA10

CA11 CA14 EE01 ZA06B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J29/12, B01D53/86, B01J29/035, 29/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J29/12, B01D53/86, B01J29/035, 29/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, Science Direct, JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-066126 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1, 2; Par. No. [0011]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-3, 6, 7, 9-12 5 4, 8, 13
Y	JP 2004-076717 A (Toyota Motor Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. No. [0038] (Family: none)	5
A	JP 08-168649 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims 1, 4; Par. No. [0001]; examples 1 to 4, 6 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 June, 2005 (16.06.05)Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-237594 A (Tosoh Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims 1, 4; Par. Nos. [0015], [0019] to [0025]; examples 1 to 12 & US 6403048 B1 & EP 1013332 A2	1-13